Appl. Chem. Eng., Vol. 29, No. 4, August 2018, 382-387
https://doi.org/10.14478/ace.2018.1028

Article

Pd-Ni-YSZ 촉매를 이용한 수증기-이산화탄소 복합개질 반응 특성

김성수

경기대학교 환경에너지공학과
(2018년 3월 14일 접수, 2018년 3월 23일 심사, 2018년 3월 27일 채택)

Reaction Characteristics of Combined Steam and Carbon Dioxide Reforming of Methane Reaction Using Pd-Ni-YSZ Catalyst

Sung Su Kim

154-42 gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
(Received March 14, 2018; Revised March 23, 2018; Accepted March 27, 2018)

초 록

본 연구에서는 Pd-Ni-YSZ 촉매의 형태 및 공급되는 가스 조성에 따른 수증기-이산화탄소 복합개질 반응 특성을 평가하였다. 촉매는 분말 형태와 다공성 디스크 형태로 제조되었으며 주입 가스는 $CH_4/CO_2/H_2O$ ratio를 각각 다르게 하여 공급하였다. 그 결과 분말 형태의 촉매와 비교하여 다공성 디스크 형태 촉매를 사용하였을 때 CH_4와 CO_2 전환율이 전반적으로 향상되었으며, 공급가스의 $CH_4/CO_2/H_2O$ ratio를 1 : 0.5 : 0.5로 하였을 때 H_2/CO ratio가 2에 가깝게 조절되었다. 하지만 탄소침적에 의해 반응 시작 6 h 이후 CH_4 전환율이 일부 감소하였으며 압력 강하가 0.1에서 0.8로 증가하였다. 이를 해결하기 위하여 공급되는 가스의 $CH_4/CO_2/H_2O$ ratio를 조절하여 수분 비율을 최적화한 결과, 1 : 0.5 : 1의 비율로 가스를 공급할 경우 탄소 침적 방지를 통한 내구성 확보가 가능하였으며 전환율 역시 비교적 높은 수준으로 유지됨을 확인하였다.

Abstract

In this study, the reaction characteristics of combined steam and carbon dioxide reforming of methane (CSCRM) reaction using Pd-Ni-YSZ catalyst were investigated according to types of catalysts and gas compositions. Catalysts were prepared in the form of powder and porous disk. The injected gases were supplied at different ratios of $CH_4/CO_2/H_2O$. As a result, the conversion of CH_4 and CO_2 was improved as a result of using the porous disc type catalyst as compared with that of the powder type catalyst. When the $CH_4/CO_2/H_2O$ ratio of the feed gas was 1 : 0.5 : 0.5, the H_2/CO ratio was adjusted close to 2. However, after 6 hours of the reaction, CH_4 conversion was partially reduced by the carbon deposition and the pressure drop increased from 0.1 to 0.8. This issue was then solved by optimizing the water content. As a result, it was confirmed that the durability was secured by preventing the carbon deposition when the gas was supplied at a $CH_4/CO_2/H_2O$ ratio of 1 : 0.5 : 1, and the conversion rate was maintained at a relatively high level.

***Keywords**: Syn-gas, CSCRM, powder, porous disc*

1. 서 론

액체석유의 과도한 사용에 따른 고갈 문제가 대두됨에 따라 이를 대체할 합성연료 제조 공정에 관한 관심이 증가하였다. 합성연료 제조 공정은 coal, petroleum, natural gas, petcoke 및 biomass 등 다양한 공급원에서의 화학물질을 개질하고 합성하여 액체연료를 얻는 공정이다. 액체연료화 단계는 크게 합성가스 제조를 위한 개질반응, 합성된 가스를 이용하여 다양한 연료 대체물질로 합성하는 Fischer-Tropsch (F-T)반응으로 나뉜다[1,2]. 이 중 F-T 반응은 반응물인 H_2와 CO로 구성되어있는 syn-gas (SG)가 촉매의 표면에서 흡착, 해리 및 중합반응을 통해 hydrocarbon (HC)의 단위체를 형성하고 단위체들이 연쇄성장반응(chain growth reaction)을 통해 연료를 직접적으로 제조하는 과정이다[3]. F-T 반응은 공급원의 종류, 반응온도, 압력, 전단 reforming 반응의 종류에 따라 생성되는 H_2/CO ratio가 다르며 주로 1~3의 비율로 합성되지만, 양론비적으로 H_2/CO ratio가 2일 때 탄화수소의 생산이 촉진되는 최상의 조건이라 알려져 있다[4]. 따라서 추가적인 합성가스(H_2, CO)의 공급 없이 원하는 양질의 액체연료를 합성하기 위하여 위와 같은 비율로 생성되는 적절한 reforming 공정의 적용이 필수적이다.

합성연료 제조를 위한 대표적인 reforming 반응으로는 steam reforming (SR) 반응 (1), dry reforming (DR) 반응 (2) 및 partial oxidation (PO) 반응 (3) 등으로 구분할 수 있다.

Author: 154-42 gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2018 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

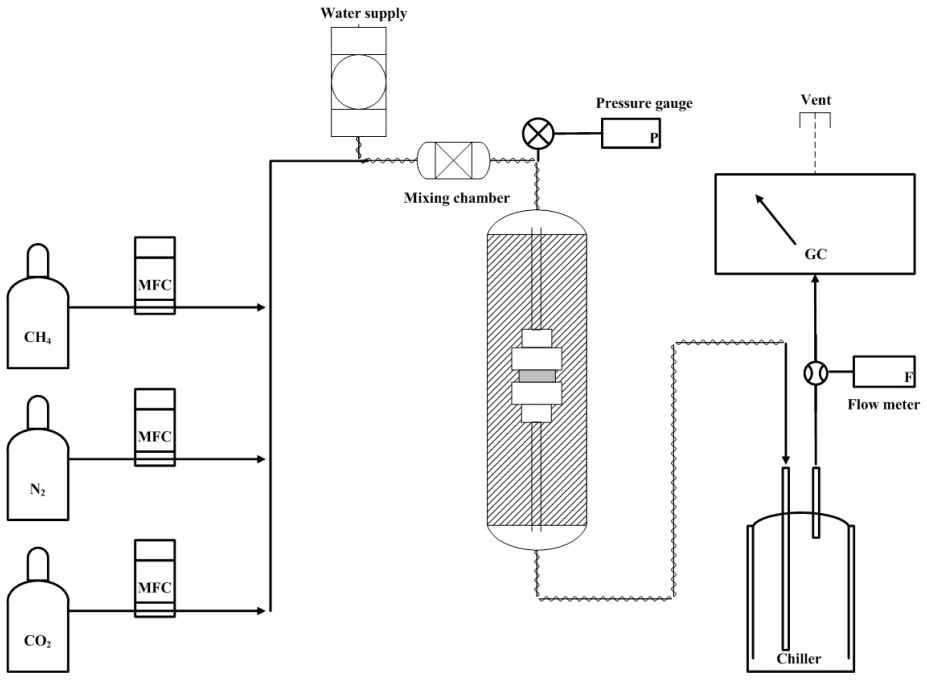

Figure 1. Schematic of the reactor system.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \ (\Delta H = +206\ kJmol^{-1}) \quad (1)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \ (\Delta H = +247\ kJmol^{-1}) \quad (2)$$

$$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \ (\Delta H = -36\ kJmol^{-1}) \quad (3)$$

일반적으로 SR 반응은 식 (1)과 같이 큰 에너지가 요구되는 고온(800~900 ℃), 고압(20 기압 이상)에서 수증기를 가하여 촉매반응을 통한 SG를 얻는 공정으로, SG의 H_2/CO ratio가 3~4 정도로 높은 단점이 있다[5]. 또한 DR 반응은 식 (2)와 같이 H_2/CO ratio가 1로 F-T반응에 적절하지 않으며 특히 SR에 비해 극심한 탄소 침적이 발생함에 따라 활성이 크게 저하되는 문제가 존재한다[6]. HC의 일부를 산화시켜 SG를 제조하는 PO 반응 (3)은 합성가스 이외의 부산물이 배출되거나 반응의 조절이 어렵다는 문제점이 존재한다[7]. 따라서 각각의 reforming 반응이 가지는 한계를 극복하기 위하여 각 반응의 장점을 혼합한 수증기-이산화탄소 복합개질 반응에 대한 연구가 활발하다[8].

SR 반응과 DR 반응이 혼합된 수증기-이산화탄소 복합개질 반응은 공급물의 조성을 조절하여 F-T 반응에서 요구하는 H_2/CO ratio를 2로 조절할 수 있다는 장점이 존재하나, 다양한 부반응 중 탄소를 생성하는 methane decomposition, coke gasification 등의 반응이 진행됨에 따라 일부 탄소침적 문제가 발생하게 된다[9]. 수증기-이산화탄소 복합개질 반응에 주로 사용되는 촉매는 앞선 두 개질반응(SR, DR)과 비슷하게 다양한 물질을 지지체(Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2 등)로 하는 Ni 기반의 촉매[10-16]이며, 위와 같은 탄소침적 문제[10,14]와 고온에서의 소결현상에 의한 내구성 저하 등의 문제[11-13,15]를 해결하기 위한 많은 연구가 진행되었다.

최근에는 반응 특성상의 한계를 극복하기 위해 열역학적 평형에 의해 한정된 CH_4의 전환율을 뛰어넘는 반응에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데[16], 주로 다공성 디스크 형태의 촉매를 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있다[16-18]. Ryi 등[19]은 다공성 디스크 형태의 촉매 적용이 수소와 다른 개질 가스 사이의 투과 속도의 차이에 의해 발생하는 평형의 이동으로 reforming 반응이 촉진되고, 이는 수소가 반응기에서 선택적으로 제거됨에 따라 반응의 화학 평형이 생성물 쪽으로 이동한다고 보고하였다. 이러한 특성을 바탕으로 분말 형태의 촉매를 적용한 SR 반응에 관한 연구는 다수의 연구 결과를 통해 검증되었지만[17-19], F-T 반응에 유리한 수증기-이산화탄소 복합개질 반응에서의 적용성 평가에 관한 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 선행연구[20]를 통해 SR 반응에서 우수한 전환율 및 내구성을 확인한 Pd-Ni-YSZ 다공성 디스크 형태를 수증기-이산화탄소 복합개질 반응에 적용하여 분말 촉매와 그 성능을 비교하고, 탄소침적 최소화를 위한 운전조건 최적화 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. Catalyst preparation

본 연구에서 사용된 Pd-Ni-YSZ 촉매는 습식 함침법으로 제조되었다. 우선 Ni-YSZ 기준 0.5 wt% palladium (II) nitrate (Sigma-Aldrich)를 약 80 ℃의 증류수에 용해시킨 후, 해당 용액과 ball milling을 이용하여 제조한 Ni-YSZ 분말을 혼합하여 함침시켰다. 최종적으로 rotary vacuum evaporator를 사용하여 70 ℃에서 수분을 증발시킨 후, 110 ℃ dry oven에서 건조시켰다. Ni-YSZ 분말은 Ni (Sigma-Aldrich, < 5 μm) 및 Ni 기준 0.5 wt% YSZ (Sigma-Aldrich, < 10 nm)로 구성되었으며, ball milling을 이용하여 제조되는 촉매를 완전 혼합하여 균일성을 확보하였다. Ball milling은 2 L 규격의 jar에 크기 20, 10 mm 및 5 mm의 직경을 갖는 zirconia ball을 사용하였고, ball과 촉매의 중량 비를 50 : 1로 혼합하여 360 rpm으로 수행되었다. 제조된 Pd-Ni-YSZ 분말은 디스크 형태로 제조하기 위해 특정 압력(558~980 MPa)에서 유압프레스를 사용하여 금속 원통형 금형 내에 바인더 없이 압축되었고, 압축된 Pd-Ni-YSZ 분말은 수소 조건 950 ℃에서 2 h 동안 처리되었다.

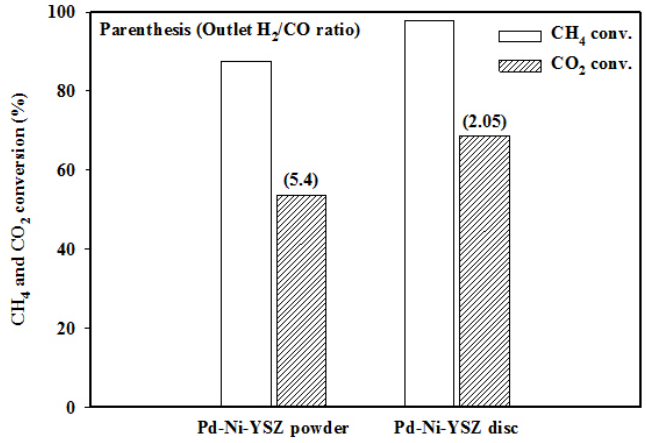

Figure 2. The CH_4 and CO_2 conversions of the powder type Pd-Ni-YSZ catalyst and porous disc type Pd-Ni-YSZ catalyst for CSCRM reaction at 800 ℃.

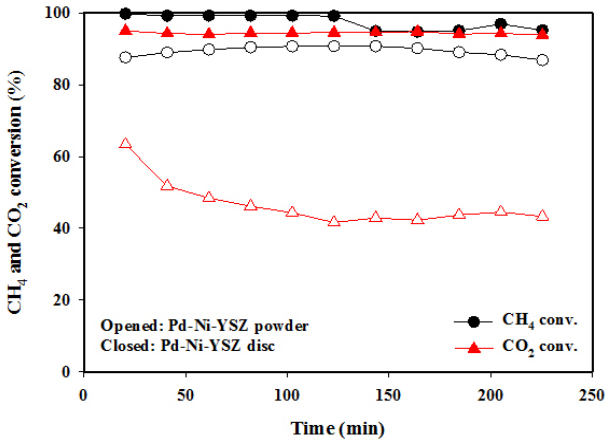

Figure 3. The CH_4 and CO_2 conversions versus time on stream over powder type Pd-Ni-YSZ catalyst and porous disc type Pd-Ni-YSZ catalyst for CSCRM reaction at 800 ℃.

2.2. Activity test of catalyst

본 연구에서는 동일 함량 및 조성을 가지는 Pd-Ni-YSZ 촉매의 형태에 따른 성능을 비교하고자 평균 359 μm 크기의 분말 형태와 1 inch 크기의 40.96%의 공극을 가지는 디스크 형태의 촉매를 이용하여 실험을 수행하였다. 수증기-이산화탄소 복합개질 반응의 활성 평가는 800 ℃, GHSV 5,000~20,000 hr^{-1}의 조건에서 수행되었고, $CH_4/CO_2/H_2O$ ratio는 반응 조건에 따라 조절하였다. 아래의 Figure 1에 본 연구에서 사용된 촉매 반응기의 모식도를 나타내었다. 촉매 반응기를 포함하여 실험 장치는 pressure indicator, mass flow controller, digital bubble flow meter로 구성되어있고, mass flow controller를 이용하여 반응기 내부로 정확한 비율의 혼합가스를 공급하였다. 이때, 혼합 가스는 200 ℃로 예열된 가스관을 지나며 증기를 공급하기 위한 증기 공급관은 니크롬선으로 감긴 석영관으로써, 450 ℃로 유지하였다. 촉매 반응기의 온도는 PID 제어기를 사용하여 제어하였고 촉매 반응기 후단에서 생성되는 가스는 Porapak-Q column 및 thermal conductivity detector (TCD)가 장착된 gas chromatograph (Agilent 6890N)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 형태에 따른 수증기-이산화탄소 복합개질 반응 특성

Pd-Ni-YSZ의 동일한 성분으로 구성된 분말 형태의 촉매와 다공성 디스크 형태의 촉매의 반응 특성을 비교하기 위하여 800 ℃, GHSV 5,000 h^{-1}의 반응조건에서 $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ 몰 비율이 1/0.5/1/0.28의 조성을 갖는 feed gas에 대하여 성능을 평가하였다(Figure 2). 분말 형태의 Pd-Ni-YSZ 촉매는 위의 반응 조건에서 각각 85%의 CH_4 전환율과 53%의 CO_2 전환율을 나타내었고, outlet에서의 H_2/CO ratio는 약 5.4로 측정되었다. 하지만 동일한 조건에서 다공성 디스크 형태의 Pd-Ni-YSZ 촉매는 CH_4 전환율과 CO_2 전환율이 전반적으로 향상되었으며, outlet에서의 H_2/CO ratio가 약 2.05로 Fischer-Tropsch 합성에 요구되는 2에 매우 근접한 조성의 가스가 생성되는 것을 확인하였다. 디스크 형태 촉매는 분말 형태에 비해 반응물과의 넓은 접촉 면적으로 인하여 활성이 증진될 수 있으며, 또한 다공성 디스크 형태의 촉매는 수소가 생성되는 반응일 때 생성된 수소의 투과속도가 다른 가스들보다 더 빠르게 투과되며, 이러한 투과 속도 차이에 의해 정반응 속도가 촉진되어 활성이 증진될 수 있다[19].

또한 반응이 진행됨에 따라 발생하는 탄소 침적에 대한 서로 다른 형태를 갖는 두 촉매의 비교를 위해 800 ℃에서 4 h 동안 성능을 평가하였다. Figure 3에서 확인할 수 있듯 분말 형태의 Pd-Ni-YSZ 촉매는 반응 초기 20 min간 약 63%의 CO_2 전환율을 보였으나 4 h 반응 후 약 42%로 급격히 감소하였고, CH_4 전환율의 변화는 CO_2 전환율의 변화에 비해 그 차이가 매우 미미하였다. 반면 다공성 디스크 형태의 Pd-Ni-YSZ 촉매는 분말 형태의 촉매에 비해 전반적으로 매우 우수한 활성을 나타내었다. 또한 반응 초기와 4 h 후의 CO_2 전환율이 크게 다르지 않았으나, CH_4 전환율의 경우 99%에서 95%로 약간의 감소를 보였다. Pd-Ni-YSZ 촉매의 형태에 따른 비교 결과 다공성 디스크 형태의 촉매가 분말 형태의 촉매보다 더욱 안정적으로 활성을 나타내었으며, 따라서 본 공정에서 다공성 디스크 형태의 촉매가 매우 적합한 것으로 판단하였다.

3.2. 주입가스 조성에 따른 수증기-이산화탄소 복합개질 반응 특성

3.2.1. Effect of CO_2/H_2O ratio

다공성 디스크 촉매를 적용하여 수증기-이산화탄소 복합개질 공정에서 outlet에서의 H_2/CO ratio를 2로 조절하고 탄소침적을 최소화하여 내구성을 극대화하기 위한 최적 운전조건을 도출하기 위하여 주입 가스의 $CH_4/CO_2/H_2O$ 비율 및 공간속도를 조절하며 그 영향을 평가하였다.

우선 주입 가스의 공급 몰 비율에 의한 영향을 확인하기 위해 다양한 $CH_4/CO_2/H_2O$ 몰 비율 조건에서 촉매의 초기 활성을 조사한 결과, Figure 4에서 확인할 수 있듯 CO_2/H_2O 비율이 증가하면서 CH_4 전환율은 약간 감소하는 반면 CO_2 전환율은 점차 증가하였다. CH_4 전환율의 변화 폭이 크지 않고 CO_2 전환율은 비교적 큰 것으로 보아 CO_2/H_2O 공급 비율이 CO_2 전환에 미치는 영향은 크지만 CH_4의 전환에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 판단할 수 있다. 또한, 수분이 포함되지 않고 CH_4와 CO_2가 1 : 1로 주입될 때(건식 개질반응), CH_4 및 CO_2의 전환율은 모두 감소되는 경향을 보였으며, CO_2/H_2O 비율이 증가함에 따라 배출가스의 H_2/CO 비율도 약간 감소함을 알 수 있다. 위의 결과에 따라 배출가스에서 H_2/CO 비율을 고려할 경우, 주입 가스의 $CH_4/CO_2/H_2O$ 몰 비율이 1/0.5/0.5일 때 H_2/CO 비율이 2에 가장 가까우므로 해당 조건이 가장 적합한 것으로 판단할 수 있다.

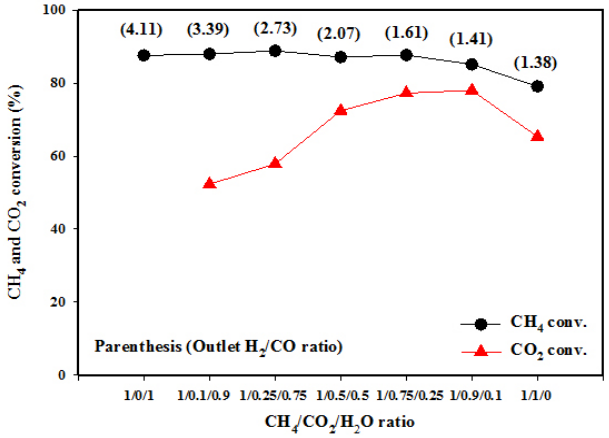

Figure 4. The CH_4 and CO_2 conversions of the porous disc type Pd-Ni-YSZ catalyst for the CSCRM reaction with various $CH_4/CO_2/H_2O$ molar ratios (effect of CO_2/H_2O ratio). The experimental value was obtained at a GHSV of 5,000 h^{-1}, P_{total} = 0.1 atm, Temp : 800 ℃.

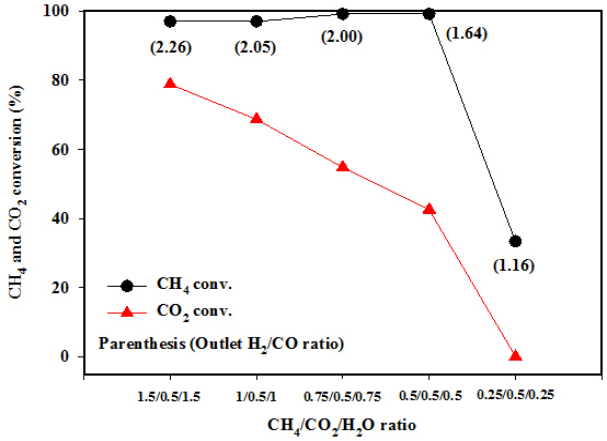

Figure 6. The CH_4 and CO_2 conversions of the porous disc type Pd-Ni-YSZ catalyst for the CSCRM reaction with various $CH_4/CO_2/H_2O$ molar ratios (effect of CO_2/CH_4 and H_2O ratio). The experimental value was obtained at a GHSV of 5,000 h^{-1}, P_{total} = 0.1 atm, Temp : 800 ℃.

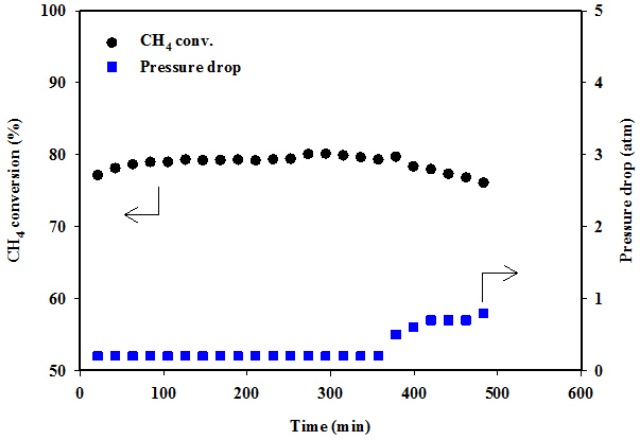

Figure 5. Time on stream of CH_4 conversion over the porous disc type Pd-Ni-YSZ catalyst for the CSCRM reaction. The experimental value was obtained at a GHSV of 10,000 h^{-1}, Temp : 800 ℃, $CH_4/CO_2/H_2O$ molar ratios = 1/0.5/0.5.

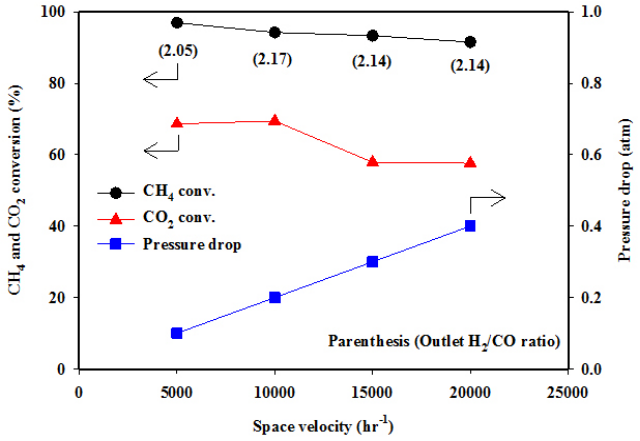

Figure 7. The CH_4 and CO_2 conversions and pressure drop of the porous disc type Pd-Ni-YSZ catalyst for the CSCRM reaction with space velocity. The experimental value was obtained at a GHSV of 5,000~20,000 h^{-1}, Ptotal = 0.1~0.4 atm, Temp : 800 ℃, $CH_4/CO_2/H_2O$ molar ratios = 1/0.5/1.

배출가스의 H_2/CO 비율이 2에 가장 가까웠던 $CH_4/CO_2/H_2O$이 1/0.5/0.5의 조성을 갖는 공급가스를 800 ℃의 반응온도에서 공간속도 10,000 h^{-1}로 공급하며 약 8 h 동안 평가하여 CH_4 전환율과 시간에 따른 압력 강하를 평가한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 반응 초기 CH_4 전환율은 약 80%이었으나 6 h 이후 76%로 감소하였으며 동시에 압력 강하는 0.1에서 0.8로 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 $CH_4/CO_2/H_2O$ 몰 비율이 1/0.5/0.5인 주입가스 조성에서 Pd-Ni-YSZ 다공성 디스크 촉매의 탄소 침적에 의한 현상으로 설명할 수 있다. 탄소 침적은 수증기-이산화탄소 복합개질 반응의 대표적인 문제점으로써, Jang 등[21]은 Ni 기반 촉매에 미량의 Ru를 첨가하여 촉매 활성을 증진시킴으로써, 탄소 침적에 의한 촉매 불활성화를 해결하고자 하였다. 800 ℃, GHSV 1,060,000 h^{-1}의 조건에서 공급가스를 $CH_4/CO_2/H_2O$ ratio를 1/0.4/0.8로 공급하였을 때 Ru를 첨가하지 않은 $Ni/MgAl_2O_4$ 촉매의 초기 CH_4 전환율은 90%를 나타내었고 10 h 후에는 80%까지 활성이 떨어졌으나 Ru를 0.3% 첨가한 촉매는 초기 CH_4 전환율이 100%, 10 h 후에는 95%로 일부 전환율과 내구성이 향상되었다고 보고하였다. 하지만 촉매의 개질로는 근본적인 탄소 침적 문제를 해결하기에는 다소 어려움이 있는 것으로 생각된다.

3.2.2. Effect of CO_2/CH_4 and H_2O ratio

탄소 침적 문제를 해결할 수 있는 최적의 운전조건을 확보하고자 CO_2의 몰 분율을 고정하고 CH_4와 H_2O의 몰 분율을 조절하여 Pd-Ni-YSZ 다공성 디스크 촉매가 적용된 수증기-이산화탄소 복합 개질반응의 초기 활성을 평가한 결과를 아래의 Figure 6에 나타내었다.

CO_2에 대응하여 CH_4와 H_2O의 공급 몰 비율이 감소할 때, CH_4 전환율은 다소 증가하였지만, CO_2의 전환율은 점차 감소하였다. H_2/CO 몰 비율은 공급가스의 $CH_4/CO_2/H_2O$ 몰 비율이 1/0.5/1 또는 0.75/0.5/0.75일 때 2에 가까운 수치를 보였으나, CO_2의 전환율을 고려할 때 1/0.5/1이 가장 적합한 비율로서 판단된다. 이와 같은 조건에서 유입 가스 유

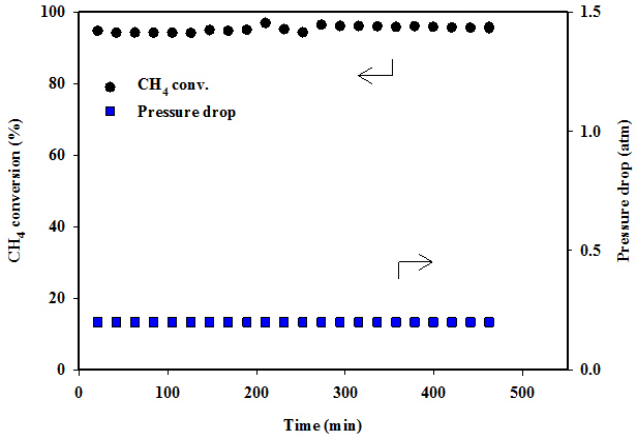

Figure 8. Time on stream of CH_4 conversion over the porous disc type Pd-Ni-YSZ catalyst for the CSCRM reaction. The experimental value was obtained at a GHSV of 10,000 h^{-1}, Temp : 800 ℃, $CH_4/CO_2/H_2O$ molar ratios = 1/0.5/1.

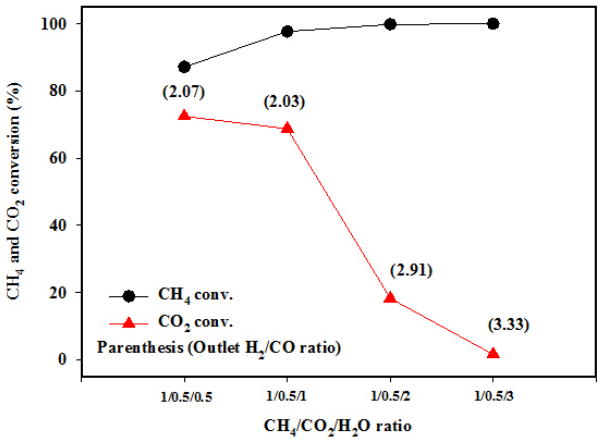

Figure 9. The CH_4 and CO_2 conversions of the porous disc type Pd-Ni-YSZ catalyst for the CSCRM reaction with various $CH_4/CO_2/H_2O$ molar ratios (effect of H_2O/CH_4 and H_2O ratio). The experimental value was obtained at a GHSV of 5,000 h^{-1}, Ptotal = 0.1, Temp : 800 ℃.

량을 조절하여 공간속도에 따른 CH_4와 CO_2의 전환율 및 압력 강하를 평가한 결과를 아래의 Figure 7에 나타내었다.

CH_4와 CO_2 전환율은 공간속도가 5,000 h^{-1}에서 20,000 h^{-1}로 증가함에 따라 다소 감소하였고, 압력강하의 경우 0.1에서 0.4로 증가하였다. 이는 앞선 결과인 Figure 5와 비교하였을 때 비교적 낮은 상승폭으로서 반응 중의 비활성화가 아닌 수분 공급이 증가함에 따라 발생하는 압력 강하 상승으로 생각할 수 있다. 안정성과 불활성화 여부를 보다 확실히 확인하기 위해 시간에 따른 압력 강하를 평가하였다.

Figure 8에서 확인할 수 있듯 초기 CH_4 전환율은 약 95%로 측정되었고 $CH_4/CO_2/H_2O$ 몰 비율1/0.5/1의 조건에서 8 h 동안 비교적 안정한 활성을 보였다. 이러한 결과는 $CH_4/CO_2/H_2O$ 몰 비율 1/0.5/0.5조건과 비교하였을 때, 과량으로 공급된 H_2O가 CH_4의 전환율과 안정성을 향상시키는 것으로 평가할 수 있다. 이에 따라 보다 H_2O effect를 극대화하기 위하여 H_2O과량 공급 조건에 따라 CH_4와 CO_2 전환율을 평가하고 배출가스의 H_2/CO 비율을 평가한 결과를 Figure 9에 나타내었다.

H_2O 공급이 증가함에 따라 CH_4 전환율은 증가하였으나, $CH_4/CO_2/H_2O$ 몰 비율 1/0.5/1 이상으로 수분이 공급될 경우 CO_2 전환율이 급격하게 감소하였고 배출 가스의 H_2/CO 비율도 2.03에서 3.33으로 다소 증가하였다. 앞선 결과와 마찬가지로 H_2O의 공급 비율은 CH_4 전환율보다 CO_2 전환율에 강한 영향을 나타내었고, 과량으로 공급된 H_2O는 CH_4의 전환을 촉진시켰다. 이는 CH_4가 CO_2 보다는 우선적으로 H_2O에 반응한다는 것을 의미한다. 또한 H_2O 공급량 증가에 따른 CH_4 전환율과 배출 가스의 H_2/CO 비율의 증가는 건식 개질 반응에 비해 수증기 개질 반응이 해당 촉매에 대하여 더욱 높은 활성을 갖기 때문으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 습식 함침법으로 제조한 분말 형태와 다공성 디스크 형태의 Pd-Ni-YSZ 촉매를 수증기-이산화탄소 복합개질 반응에 적용하여 그 성능을 비교 평가한 결과 다공성 디스크 촉매가 보다 우수한 활성과 안정성을 나타내었다. 또한 배출가스의 H_2/CO ratio가 2에 근접하였으며, 이는 다공성 디스크 촉매의 우수한 활성이 H_2/CO ratio 조절에 긍정적인 영향을 미쳤기 때문으로 판단된다. 다공성 디스크 촉매를 기반으로 촉매 활성을 극대화하고 탄소 침적을 방지하며 H_2/CO ratio를 2에 가깝게 조절하기 위하여 반응기로 주입되는 주입가스의 몰 비율 및 공간속도를 다르게 하여 평가한 결과 $CH_4/CO_2/H_2O$ 몰 비율 1/0.5/1의 주입 조건에서 가장 이상적인 반응이 진행됨을 확인하였고, 8 h의 장시간 평가 결과 탄소 침적현상 없이 우수한 내구성을 나타냄을 확인하였다. 이러한 결과는 수증기-이산화탄소 복합개질 반응에서 적용되는 촉매의 형태와 공급되는 가스의 조성이 반응 특성에 크게 연관되어있음을 나타낸다. 또한 해당 변수의 조절을 통해 수증기-이산화탄소 복합개질 공정의 문제점을 거의 대부분 해결할 수 있을 뿐만 아니라 배출가스의 조성 조절을 통해 F-T 공정에 직접적으로 연계할 수 있기에 응용 가능성이 매우 우수할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2015학년도 경기대학교 학술연구비(신진연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. L. Chen, P. Gangadharan, and H. H. Lou, Sustainability assessment of combined steam and dry reforming versus tri-.reforming of methane for syngas production, *Asia. Pac. J. Chem. Eng.*, **1**, 1-13 (2018).
2. B. B. Hallac, K. Keyvanloo, D. Jhon, Hedengren, W. C. Hecker, and M. D. Argyle, An optimized simulation model for iron-based Fischer Tropsch catalyst design: Transfer limitations as functions of operating and design, *Chem. Eng. J.*, **263**, 268-279 (2015).
3. D. S. Santilli and D. G. Castner, Mechanism of chain growth and product formation for the Fischer-Tropsch reaction over iron catalysts, *Energy Fuels*, **3**(1), 8-15 (1989).
4. A. C. D. Freitas and R. Guirardello, Thermodynamic characterization of hydrocarbon synthesis from syngas using Fischer-Tropsch type reaction, *Chem. Eng. Trans.*, **43**, 1831-1836 (2015).
5. J. Sehested, A. Carlsson, T. V. W. Janssens, P. L. Hansen, and A.

K. Datye, Sintering of nickel steam-reforming catalysts, *J. Catal*., **217**(2), 417-426 (2003).
6. L. A. Arkatova, The deposition of coke during carbon dioxide reforming of methane over intermetallides, *Catal. Today*, **157**(1-4), 170-176 (2010).
7. L. Mleczko and M. Baerns, Catalytic oxidative coupling of methane-reaction engineering aspects and process schemes, *Fuel Process. Technol*., **42**, 217-248 (1995).
8. Y. Wang, J. Peng, C. Zhou, Z. Lim, C. Wu, S. Ye, and W. G. Wang, Effect of Pr addition on the properties of Ni/Al_2O_3 catalysts with an application in the autothermal reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 778-787 (2014).
9. A. J. Majewski and J. Wood, Tri-reforming of methane over $Ni@SiO_2$ catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 12578-12585 (2014).
10. S. H. Lee, W. Cho, W. S. Ju, B. H. Cho, Y. C. Lee, and Y. S. Baek, Tri-Reforming of CH_4 using CO_2 for production of synthesis gas to dimethyl ether, *Catal. Today*, **87**, 133-137 (2003).
11. R. K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, S. Adak, Z. Iqbal, N. Siddiqui, and R. Bal, Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline $Ni-ZrO_2$ catalyst, *Appl. Energy.*, **178**, 110-125 (2016).
12. L. Z. Sun, Y. S. Tan, Q. D. Zhang, H. J. XIE, and Y. Z. Han, Tri-reforming of coal bed methane to syngas over the $Ni-Mg-ZrO_2$ catalyst, *J. Fuel. Chem. Technol*., **40**, 831-837 (2012).
13. L. J. Si, C. Z. Wang, N. N. Sun, X. Wen, N. Zhao, F. K. Xiao, W. Wei, and Y. H. Sun, Influence of preparation conditions on the performance of $Ni-CaO-ZrO_2$ catalysts in the tri-reforming of methane, *J. Fuel. Chem. Technol*., **40**, 210-215 (2012).
14. J. M. G. Vargas, J. L. Valverde, J. Díiez, P. Sáanchez, and F. Dorado, Preparation of Ni-Mg/β-SiC catalysts for the methane tri-reforming: Effect of the order of metal impregnation, *Appl. Catal. B*, **164**, 316-323 (2015).
15. L. Pino, A. Vita, F. Cipiti, M. Lagana, and V. Recupero, Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping, *Appl. Catal. B*, **104**, 64-73 (2011).
16. S. S. Kim, H. H. Lee, and S. C. Hong, Pore control using the nano structured powders on the fabrication of porous membrane and its application, *J. Nanosci. Nanotechnol*., **12**, 5564-5570 (2014).
17. T. A. Peters, M. Stange, H. Klette, and R. Bredesen, High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux, *J. Membr. Sci*., **316**, 119-127 (2008).
18. J. Tong, Y. Matsumura, H. Suda, and K. Haraya, Thin and dense Pd/CeO_2/MPSS composite membrane for hydrogen separation and steam reforming of methane, *Sep. Purif. Technol*., **46**, 1-10 (2005).
19. S. K. Ryi, J. S. Park, D. K. Kim, T. H. Kim, and S. H. Kim, Methane steam reforming with a novel catalytic nickel membrane for effective hydrogen production, *J. Membr. Sci*., **339**, 189-194 (2009).
20. S. M. Lee, J. M. Won, G. J. Kim, S. H. Lee, S. S. Kim, and S. C. Hong, Improving carbon tolerance of Ni-YSZ catalytic porous membrane by palladium addition for low temperature steam methane reforming, *Appl. Surf. Sci*., **419**, 788-794 (2017).
21. W. J. Jang, Y. T. Seo, H. S. Roh, K. Y. Koo, D. J. Seo, Y. S. Seo, Y. W. Rhee, and W. L. Yoon, Promotion effect of Ru in Ni-based catalyst for combined H_2O and CO_2 reforming of methane, The Korea Society for New and Renewable Energy Spring Conference, 53-56 (2007).